

PRÉ-PRINT

SEQUÊNCIA DIDÁTICA – Construção de um Simulador de Relaxação para uma impureza intersticial em uma rede hipotética bidimensional.

Resumo: Vamos apresentar uma sequência didática projetada na metodologia de aprendizagem ativa onde usamos a técnica da aprendizagem por projeto e Peer Instruction. Vamos apresentar a construção de uma modelagem matemática tendo como tema a implantação iônica de átomos metálicos em hospedeiros metálicos. Esta sequência será ministrada após as aulas sobre as aulas sobre ligações químicas. Nesta modelagem usaremos um potencial Leonard-Jones como base para a construção do modelo, de modo de que a cada etapa de construção do modelo e do simulador os estudantes vão discutindo a validade e os conceitos do modelo matemático. A sequência didática culmina em um simulador construído usando o software de Modellus.

Video aula: <https://youtu.be/yhLQMmaNYHM>

SEQUÊNCIA DIDÁTICA

Vamos projetar um simulador ou modelagem matemática que simule um átomo que é implantado ionicamente como um projétil em uma rede cristalina bidimensional. Para simplificar os cálculos consideramos uma rede quadrada. Este é alojado em um sítio intersticial onde este se torna uma impureza intersticial. Ver figura 1 abaixo. Como este não ocupará a posição de um átomo hospedeiro do cristal este terá que se acomodar em um volume, que em geral, é menor que seu volume atômico. Deste modo o átomo da impureza irá empurrar seus vizinhos, que por sua vez irão empurrar seus vizinhos ou 2º vizinhos da impureza. Pela lei da ação e reação estes irão empurrar os primeiros vizinhos contra a impureza. Então, temos que calcular o quanto os 1º vizinhos da impureza se deslocarão, denominado de relaxação, abrindo espaço para a impureza. Mas à medida que estes se afastam estes se contraem, assim como a impureza, de acordo com a relação do módulo de compressibilidade ou elasticidade destes.

Como não há uma fórmula algébrica para o potencial para ligações metálicas teremos que improvisar um potencial. A fórmula mais simples é a do potencial Leonard-Jones (L-J). Mas este potencial descreve bem a ligação química e as forças de coesão entre átomos de gases nobres. Mas este possui alcance muito limitado enquanto as ligações metálicas possuem muito maior alcance.

Atividade 1 – Descreva os dois termos que compõe o potencial L-J.

Resposta: O potencial L-J possui dois termos. Um termo atrativo dominante X^{-6} responsável pela ligação química e um termo repulsivo X^{-12} necessário para impedir que os átomos se sobreponham.

$$U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1)$$

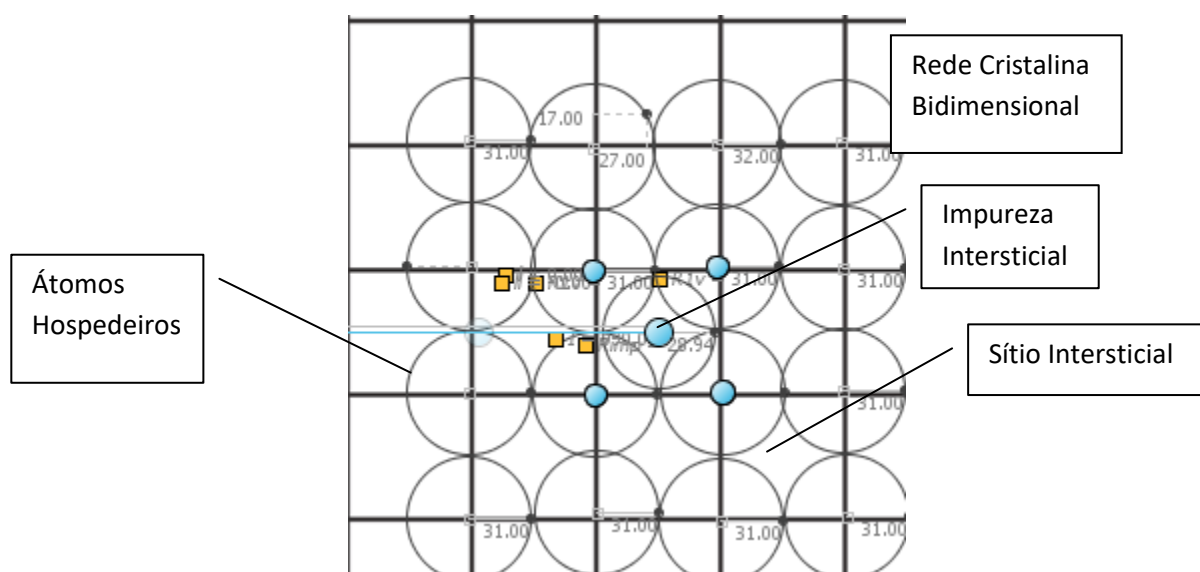


Figura 1 – Uma rede cristalina bidimensional quadrada com uma impureza intersticial.

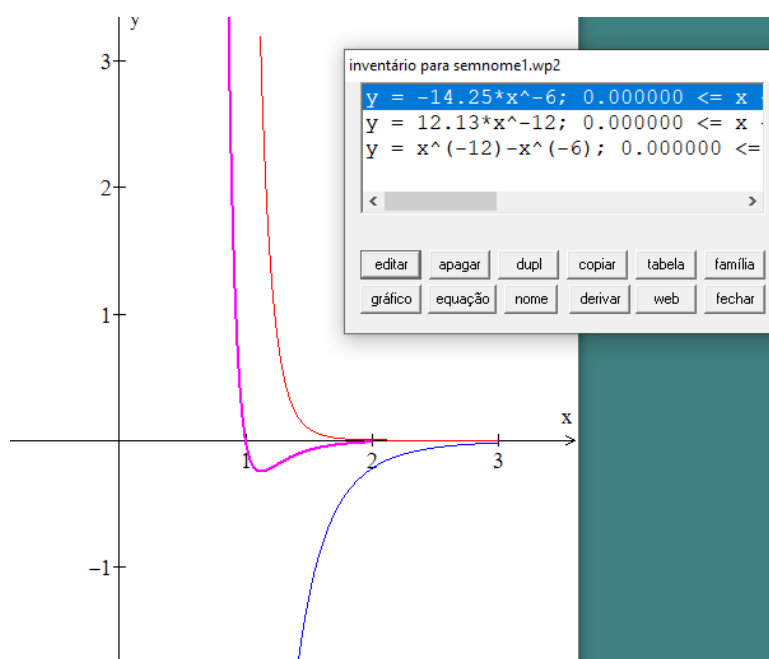


Figura 2 – Gráfico do potencial L-J e de suas componentes considerando $A = B = 1$.

Atividade 2 – O que poderia ser modificado no potencial L-J para que este alcance finito?

Atividade 3 – Acrescente um termo linear ao potencial L-J e verifique o que ocorre com este.

$$L-J' = U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} + C.r + D \quad (2)$$

$$U_0 = \frac{1}{2} \left[BA_{12} \left(\frac{1}{r_0} \right)^{12} - AA_6 \left(\frac{1}{r_0} \right)^6 + CA_{-1}(r_0) + A_0 D \right] \quad (3)$$

Observe que este não vai a zero. Este fato é devido que não levamos em conta que cada átomo está imerso ou pertence a uma rede cristalina com n átomos. Assim, vamos expressar estas constantes em função da energia de coesão do material. Ver Kittel. Analogamente ao caso de um potencial L-J usual (27,28), a energia de coesão de um material, desprezando a energia cinética e correções quânticas a energia de ponto zero, é dada pela soma da contribuição para a energia potencial no sítio $R = 0$ devido a todos os átomos no cristal. Isto é,

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} U(\vec{R}) \quad (4)$$

É conveniente expressar o vetor posição na rede de Bravais, R , como um vetor adimensional $\alpha(R)$ vezes a constante de separação entre os 1º vizinhos, r_0 . Então, a energia de coesão para este potencial será dada por:

$$U_0 = \frac{1}{2} \left[BA_{12} \left(\frac{1}{r_0} \right)^{12} - AA_6 \left(\frac{1}{r_0} \right)^6 + CA_{-1}(r_0) + A_0 D \right] \quad (5)$$

Onde

$$A_n = \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^n} \quad (6)$$

As constantes A_n dependem somente da simetria do cristal (se ele é fcc, bcc, etc) e do expoente n . Os valores de A_{12} e A_6 se encontram tabelados na literatura para um cristal infinito [27], mas A_0 e A_{-1} , divergem neste caso. Faz-se necessário, então, que truncemos o cristal em algum ponto, para que possamos ter as constantes A_n finitas e compatíveis entre si. Vamos supor aqui que a força é praticamente nula para uma distância r_m três vezes o parâmetro de rede.

Atividade 4 – Considere uma rede quadrada bidimensional. Calcule (conte) os valores das constantes multiplicativas α da equação 4.

A expressão para a energia potencial e a energia de coesão serão dadas por:

$$\begin{aligned} U(r) &= -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} + C.r + D \\ 2U_0(r) &= \frac{BA_{12}}{r^{12}} - \frac{AA_6}{r^6} + C.r.A_{-1} + A.D \end{aligned} \quad (7)$$

Para obtermos os valores de A_i precisamos de mais três equações. Derivando as expressões acima em relação à r temos:

$$+\frac{6A}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}} + C = |F(r)|$$

$$-\frac{12BA_{12}}{r^{12}} + \frac{6AA_6}{r^6} + C.r.A_{-1} = 0 \quad (8)$$

Impondo as condições de contorno de que tanto $U(r)$ como $U'(r)$ vão à zero para $r_{\text{máx}}$ (ou r_m) temos:

$$U(r_m) = -\frac{A}{r_m^6} + \frac{B}{r_m^{12}} + C.r_m + D = 0 \quad (9)$$

e

$$F(r_m) = -\frac{6A}{r_m^7} + \frac{12B}{r_m^{13}} - C = 0 \quad (10)$$

Atividade 5 – Resolva o sistema de 4 equações a quatro incógnitas formada pelas equações 7, 8, 9 e 10 e ache a expressão das constantes A, B, C E D em função de U_0 .

Atividade 6 – Suponha que a rede contenha átomos de Sc e a impureza seja um átomo de Fe. Calcule os valores de A_i .

Atividade 7 – Vamos supor que os 2º vizinhos da impureza não vão se deslocar. Ache o vetor força resultante que atua sobre os 1º vizinhos da impureza.

Cálculo da Energia de Coesão de um Material Híbrido

Ao calcularmos o equilíbrio entre as forças que aparecem, por um lado entre a impureza e seus 1 vizinhos e por outro lado entre 1 vizinhos e os 2 e 3 vizinhos (ver exemplo esquemático, fig. 1, temos que as forças entre 1 e 2 (F_2) e 3 (F_3) vizinhos estão bem definidas. Pois nelas só participam átomos do hospedeiro. Mas, já a força entre impureza e 1 vizinhos (F_1) não está, pois, nela participam dois átomos distintos.

Para definir a força entre impureza e hospedeiro (F_5), temos que criar um "*novo material híbrido*" (Um binário), formado pelo par impureza - hospedeiro. Este material híbrido terá como distância entre 1 vizinhos, r' , e energia de coesão, U' , a média entre as respectivas distâncias entre 1 vizinhos e das energias de coesão.

$$r'_0 = \frac{r_0^I + r_0^h}{2}, \quad U'_0 = \frac{U_0^I + U_0^h}{2} \quad (11)$$

Atividade 8 – Calcule os valores do parâmetro de rede e energia de coesão do material híbrido.

Neste modelo de uma rede bidimensional simplificada vamos usar a energia de coesão em torno da impureza como a média aritmética das energias de coesões dos materiais puros. Agora precisamos ter um modelo para calcularmos o quanto seria a contração do raio da impureza em relação ao do host, ou seja, qual seria o novo raio de Wigner-Seitz em torno da impureza. Para isso utilizaremos o fato de que o módulo de compressibilidade é definido por:

$$C = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = -\frac{d}{dp} \ln V \quad (12)$$

Atividade 9 - Faça a aproximação de V variar linearmente com p , considere $p_i = 0$ no equilíbrio.

Como queremos relacionar a compressibilidade do host com a da impureza fazemos $p_f^I = p_f^H$ e prove a relação abaixo.

$$\frac{C^I V_I^I}{C^H V_I^H} = \frac{V_f^I - V_i^I}{V_f^H - V_i^H} \quad (13)$$

Substituindo $V = (4/3) \pi R^3$, $R_f = R_i + \Delta R$ e despreze termos em 3ª ordem em ΔR obtenha a expressão abaixo.

$$\Delta R^I = \beta \Delta R^H \quad (17)$$

Atividade 10 – Ache a expressão que relaciona o volume da impureza em relação ao volume do hospedeiro.

Atividade 11 – Abra o simulador ou modelagem matemática confeccionado no software de ensino Modellus e observe se o nosso modelo aproximado simula o fenômeno físico da implantação iônica de uma impureza intersticial.